

高 Mg 含有ホウケイ酸塩ガラス中 Mg 多面体の構造

Structural investigation of Mg polyhedra in high Mg-bearing borosilicate glasses

山田 明寛^a, 湯地 真大^a, 増野 敦信^b, 光原 圭^c, 吉田 智^a, 太田 俊明^c, 松岡 純^a
Akihiro Yamada^a, Naohiro Yuji^a, Atsunobu Masuno^b, Kei Mitsuhara^c, Satoshi Yoshida^a, Toshiaki Ohta^c, Jun Matsuoka^a

^a滋賀県立大学工学部材料科学科, ^b弘前大学理工学部物質創成化学科, ^c立命館大学 SR センター
^a Department of Material Science, School of Engineering, The University of Shiga Prefecture, ^b Department of Frontier Materials and Chemistry, Faculty of Science and Tecnology, Hirosaki University, ^c The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yamada.ak@mat.usp.ac.jp

ケイ酸塩ガラスの組成の一部を MgO に置換することで機械特性が向上することが知られている。医療用器具やディスプレイ用ガラスに用いられるホウケイ酸塩ガラスについても同様の効果が期待でき、ガラス構造中の Mg の役割を知ることは、材料のさらなる高強度化に向けて重要な知見が得られる。一般的に、ガラス中の Mg は網目構造を修飾する網目修飾酸化物として働くと考えられてきた。ところが、近年の研究でガラス中の Mg は部分的に 4 配位構造をとり、網目形成酸化物のような役割を果たすことが示唆された。本研究では、MgO を多く含むホウケイ酸塩酸塩ガラス中の Mg 配位数を推定するため、Mg K 端 EXAFS 測定を行なった。

It is known that the addition of MgO to glass composition improves the mechanical properties of silicate glasses. Similarly, the improvement could be found in borosilicate glass. To clarify structural role of Mg in glass give crucial information for the improvement of stronger glass material. It has been thought that Mg in glass works as network modifier. However, recent structural study suggested that Mg forms four-fold coordination and plays a role of network former in some cases. In this study, Mg K-edge EXAFS spectroscopy was applied to investigate Mg coordination state in high-MgO bearing borosilicate glass.

Keywords: glass structure, Mg K-edge EXAFS, Mg coordination

背景と研究目的: ガラスは、近年のスマートフォンやタブレット端末などのカバーガラスなどに使用され、「割れ」がより身近なものに感じられるようになった。これにより、その高強度化の要望は一層増している。以前の研究において、ガラス組成の一部を MgO で置換することにより、ガラスの強靱さが増すこと示された^[1]。実際に、上記のような端末製品のカバーガラスの多くには MgO を含むガラスが用いられている。このような点からガラス材料中の MgO はその強度に深く関連していると考えられる。したがって、その構造的役割を明らかにすることはガラス材料のさらなる高強度化に向けて有用な知見となる。ガラス構造中の Mg はホウ素やケイ素の網目構造を分断する網目修飾参加物と考えられてきた。ところが近年の研究^[2]によって、高 Mg 含有ケイ酸塩ガラス中の Mg は部分的に 4 配位構造をとり、網目構造を形成している可能性が示唆された。しかしながら、多成分系からなる酸化物ガラスは複雑な構造を有し、特定の元素についてのみの構造情報を得ることは容易ではない。特に、ガラス構造中の Mg の構造情報は、その技術的制約により取得が困難である。そこで本研究では、試料体積の制約も少なく、元素選択性の高い XAFS 分析を用いて MgO-B₂O₃-SiO₂系ガラス中の Mg の局所構造の情報を得ることを目的とする。

実験: 本研究で調べたガラス組成は MgO-B₂O₃-SiO₂系5組成のガラスである。これらガラスは、通常の熔融法では冷却中に結晶化が生じやすく、作製が困難であるため、ガス浮遊レーザー加熱装置を

用いた無容器法によって合成された。原料には、あらかじめ目的組成の酸化物粉末を900-1000°Cで処理した半焼結体を用意した。それらを~200 mgの破片状に砕き、酸素ガスが噴出するノズル先端に設置した。酸素ガスの流量を調節し、半焼結体を浮遊させ、CO₂レーザーを照射、出力を徐々に上昇させることで試料を加熱、融解させた。試料の融解はCCDカメラにより確認し、レーザー出力を遮断することで急冷、ガラス化を行った。試料形状はガス浮遊の影響により、いずれも球状(直径~2 mm)で回収された。得られたガラスに研磨処理を施し、研磨面に対して測定を行なった。

Mg K端EXAFS測定は、立命館大学SRセンター BL-13にて行った。測定モードは蛍光X線をシリコンドリフト検出器で検出する蛍光収量法を使用した。測定エネルギー範囲は1250-1800 eVとした。標準物質にはMgO(Mg^L)、MgCr₂O₄(Mg^L)を用いて位相シフトを見積もった。

結果および考察 : Fig. 1 に Mg K 端 EXAFS 測定より得られた動径構造関数を示す。各ガラス中の Mg-O 原子間距離は 2.04-2.01 Å となり、明瞭な組成依存性は観察されなかった。原子間距離より Mg 配位数を見積もったところ、5 配位構造の MgO が主要な多面体として存在することが示唆された。ガラス密度、MgO の配位数およびホウ素配位数(S18017 報告書参照)より各ガラスの充填率を計算したところ、高 MgO 含有ガラスでは約 62%となり、本研究で得られたガラスは、共有結合性の高いシリカガラス(充填率: 49%)よりむしろ、イオン性結晶の充填率(立方最密構造: 70-75%)に近い充填率を有する緻密な構造を有するガラスであることがわかった。今後、これらガラスの機械的特性を調査する予定である。

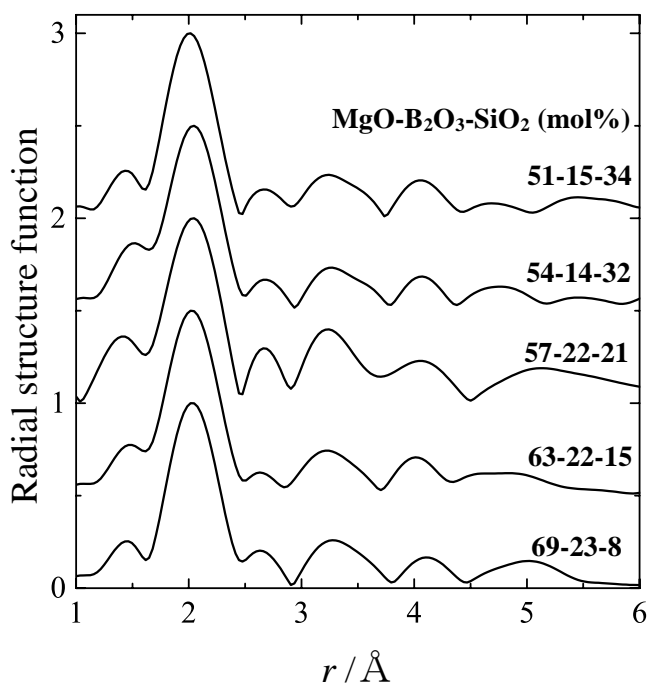


Fig. 2 Radial structure function obtained from Mg K-edge EXAFS spectroscopy.

参考文献

- [1] Russel J. Hand and Damir R. Tdjiev, J. Non-Cryst. Solids, **356** (2010) 2417.
 [2] S. Kohara, J. Akolab, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding, and C. J. Benmoreh, PNAS, **108** (2011) 14780.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は第 60 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会(2019 年 12/4-5 大阪府立大)にて発表予定である。